

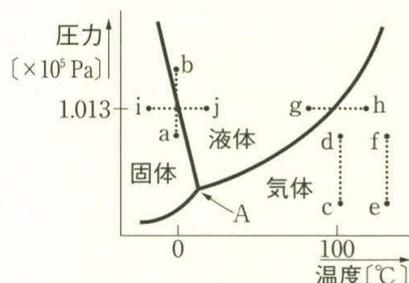
標問 22 状態図とそのとり扱い方

解答・解説 p.54

扱うテーマ 状態図, 物質の三態とその変化

化学基礎・化学

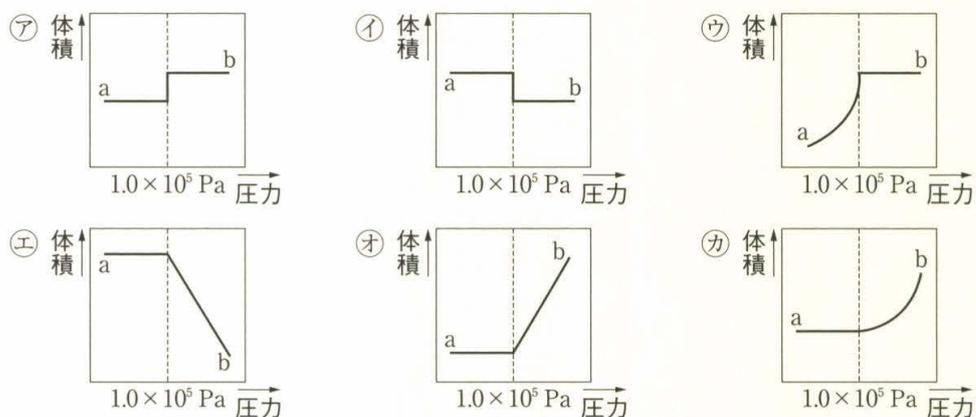
水は温度, 圧力に応じて固体, 液体, 気体の状態を示す。物質が温度, 圧力に対してどの状態で存在しているのかを示した図は状態図とよばれる。右図は水の状態図を模式的に表している。図中の太い実線は各状態間の境界を表す。次の問いに答えよ。



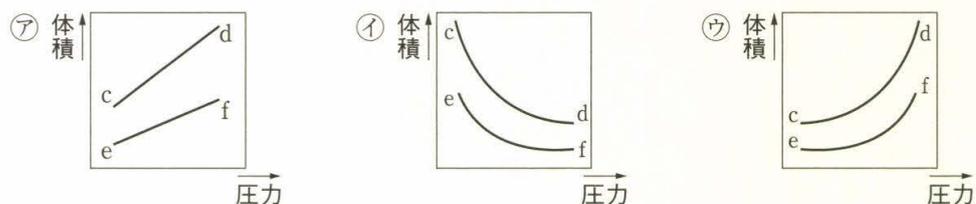
問1 図中の点Aは三重点とよばれる。三重点に関する記述として最も適切なものを次の㉗~㉝から1つ選び記号で答えよ。

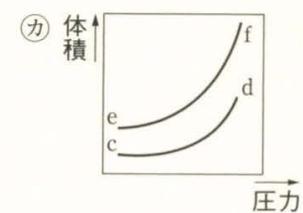
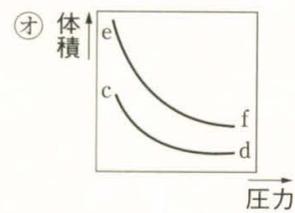
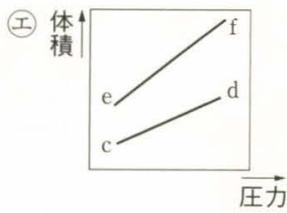
- ㉗ 三重点に到達する経路によって, 固体または液体または気体となる。
- ㉘ 固体と液体と気体が共存する状態である。
- ㉙ 固体と液体と気体の中間的な状態である。
- ㉝ 時間によって, 固体と液体と気体のいずれかが現れる。

★問2 図中の破線上をa ..... bに沿ってゆっくりと加圧したとき, 圧力(横軸)に対する体積(縦軸)の変化の特徴を表す図として, 最もふさわしいものを次の㉗~㉝から選び, 記号で答えよ。ただし, 図中の破線a ..... bと実線の交点の圧力は  $1.0 \times 10^5$  Paとする。

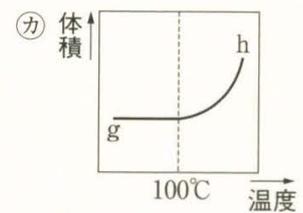
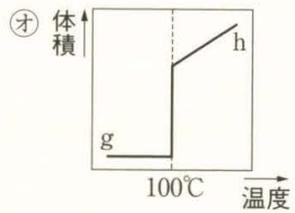
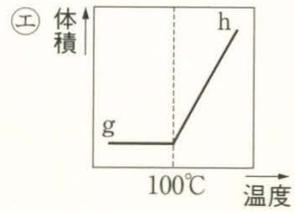
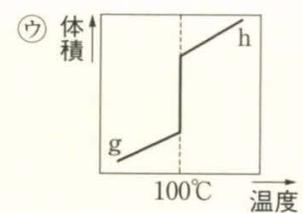
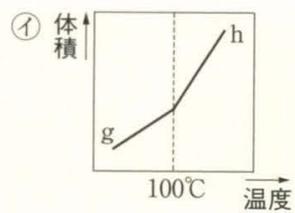
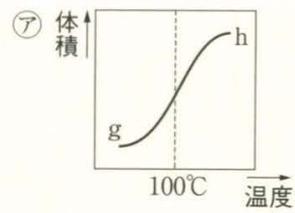


問3 図中の破線上をc ..... dおよびe ..... fに沿ってゆっくりと加圧したとき, 圧力(横軸)に対する体積(縦軸)の変化の特徴を表す図として, 最もふさわしいものを次の㉗~㉝から選び, 記号で答えよ。

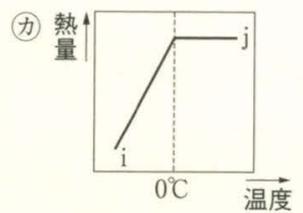
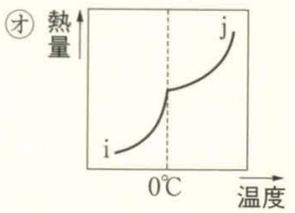
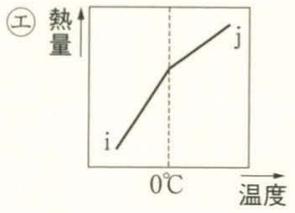
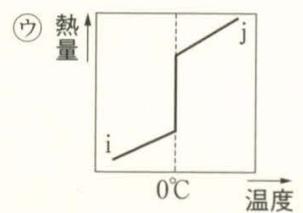
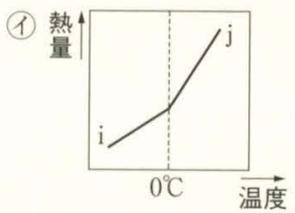
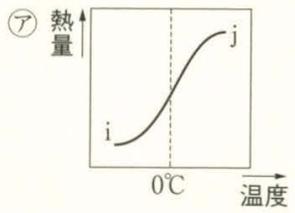




★問4 図中の破線上をg……hに沿ってゆっくりと加熱したとき、温度(横軸)に対する体積(縦軸)の変化の特徴を表す図として、最もふさわしいものを次の㉗~㉙から選び、記号で答えよ。ただし、図中の破線g……hと実線の交点の温度は100℃とする。



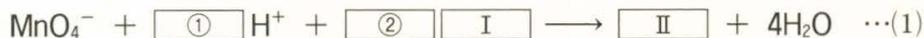
★問5 図中の破線上をi……jに沿ってゆっくりと加熱したとき、温度(横軸)に対する与えた熱量(縦軸)の変化の特徴を表す図として、最もふさわしいものを次の㉝~㉟から選び、記号で答えよ。ただし、図中の破線i……jと実線の交点の温度は0℃とする。



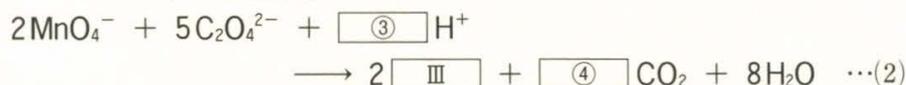
次の文章を読み、下の問いに答えよ。ただし、原子量は  $H=1.00$ ,  $C=12.0$ ,  $O=16.0$ ,  $K=39.1$ ,  $Mn=54.9$  とする。

ある化学反応において、物質の原子が電子を失ったとき、その原子は  されたこととなり、物質の原子が電子を得たとき、その原子は  されたこととなる。

過マンガン酸イオンは、酸性溶液では次のように反応するので  剤として働く。



また、過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムを酸性条件下で混合すると、次の式で示される反応が起こり、過マンガン酸イオン中のマンガンが  され、シュウ酸イオン中の炭素が  される。



河川に有機物を含む排水が放流されると、有機物が水中の酸素を消費し河川環境に影響を及ぼす。この有機物濃度を過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムを用いて測定することを考え、以下の手順(A), (B), (C)で分析操作を行った。

- (A) 測定対象の河川水 100 mL を三角フラスコにとり、硫酸を加えて十分酸性とした後、 $0.002 \text{ mol/L}$  の過マンガン酸カリウム溶液 10 mL を加えて 5 分間静かに煮沸し、過マンガン酸カリウムで有機物を  した。
- (B) その後ただちに  $0.002 \text{ mol/L}$  のシュウ酸ナトリウム溶液 30 mL を加えて、残った過マンガン酸カリウム中のマンガン  した。
- (C) 続いて過剰のシュウ酸ナトリウムに対して(2)式の反応がちょうど完了するまで  $0.002 \text{ mol/L}$  の過マンガン酸カリウム溶液をビュレットで滴下した。この滴下量は、5.00 mL であった。

問1  ~  には適切な語句を、 ~  には適切な数値を、そして  ~  には適切なイオン式(電子を含む)をそれぞれ入れよ。

問2 上記の分析で、この河川水 100 mL 中の有機物と反応した  $0.002 \text{ mol/L}$  の過マンガン酸カリウム溶液の量は何 mL になるか。有効数字 3 桁で答えよ。ただし、有機物以外に過マンガン酸カリウムを消費する物質はこの河川水中には存在しないものとする。

- ★ 問3 この河川水 1 L 中の有機物と反応する過マンガン酸カリウムの重さは何 mg になるか。有効数字 3 桁で答えよ。
- ★★ 問4 上記で測定された河川水 1 L 中の有機物を過マンガン酸カリウムの代わりに酸素で分解すると、必要な酸素の重さは何 mg になるか。有効数字 3 桁で答えよ。ただし、この有機物は過マンガン酸カリウムによる場合と同様に酸素で分解されるものとする。

次の文章を読み、下の問いに答えよ。

鉄は、乾燥した空気中ではほとんどさびないが、湿った空気中で容易に腐食してさびやすいことが知られている。鉄の腐食の様子を知るために次の実験を行った。

実験1：亜鉛、銅、スズおよび鉄の金属片の表面をよくみが

き、3%食塩水をしみこませたろ紙の上に並べた。次に、電流計をつないだ端子を図1のように2種類の金属片にあてたところ、針が振れ電流の発生を観測した。そこで、電流の流れる方向を各金属の組み合わせで測定し、これを表にまとめた。

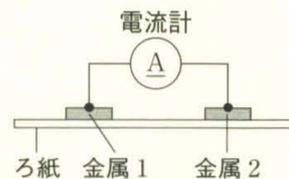


図1 実験1の概略図

金属1	金属2	電流の方向
亜鉛	銅	(例) 2 → 1
鉄	亜鉛	(あ)
銅	スズ	(い)
スズ	鉄	(う)
鉄	銅	(え)
スズ	亜鉛	(お)

各金属の組み合わせによる電流の流れる方向

実験2：微量の炭素を不純物として含む鉄板の表面をよくみが

がき、ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムとフェノールフタレインを含む3%食塩水を図2のように滴下した。しばらくすると、鉄板上のある部分に青色物質を生じ、青色物質が増えるにつれて液滴の一部が赤くなったが、気体は発生しなかった。これは、鉄板が電解質を含む水溶液と触れることにより、鉄と炭素を電極とした局所的な電池が形成されたことを示している。その後、青色物質の表面に沈殿物が生じ、さらに十分長い時間を経過すると鉄板の表面にさびが観測された。



図2 実験2の概略図

- 問1 実験1でなぜ電流が発生したのか理由を述べよ。
- 問2 表中の(あ)~(お)に電流の流れる向きを(例)にしたがい記せ。
- ★問3 実験2で青色物質を生じた現象を化学的に説明せよ。
- 問4 実験2で青色物質を生じた部分は、正極・負極のいずれの電極として働いているかを記せ。また、この反応を電子を含む化学反応式で記せ。
- ★問5 実験2で液滴が赤くなった現象は、青色物質を生じた結果、液中の酸素と水が反応したものである。赤くなった部分は、正極・負極のいずれの電極として働いているかを記せ。また、この反応を電子を含む化学反応式で記せ。

次の文章を読み、下の問いに答えよ。ただし、原子量は  $H=1.0$ ,  $C=12$ ,  $O=16$  とする。

天然にはさまざまな高分子化合物が存在し、私たちの生活に利用されている。植物細胞壁の主成分として天然に多量に存在している  を化学的に処理して溶液とし、これを再び繊維状にしたものを再生繊維という。例えば、 をアルカリで処理してから二硫化炭素と反応させ、これを希硫酸中に押し出して繊維状にしたものが  であり、 をシュワイツァー試薬に溶かし、希硫酸中で引き出して繊維状にしたものが  である。一方、高等植物の種子・根などに多く含まれるデンプンは食物の成分として私たちのエネルギー源となる。デンプンを簡便に検出できる呈色反応に  反応がある。

デンプンを希硫酸中で加熱して完全に加水分解し、この溶液を中和して無機物と溶媒を除いた。<sup>①</sup>得られた物質をある条件で再結晶すると構造Aの分子からなる結晶Iが得られ、別の条件で再結晶するとAとは異なる構造Bの分子からなる結晶IIが得られた。これら2種類の結晶を別々に水に溶かし、同じ濃度の溶液として長時間放置すると、これらは全く同じ性質を示す溶液になった。この溶液を試験管にとり、フェーリング液を加えておだやかに温めると、フェーリング液の  色が消え、 色の<sup>②</sup>沈殿の生成が観察された。これは溶質の0.02%が構造Cの分子として存在し、この分子がフェーリング液によって  ためである。

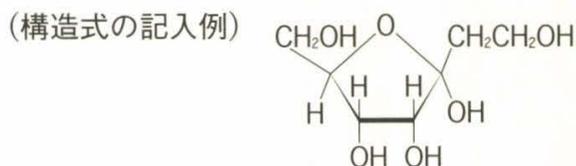
★問1  ~  に適切な語句を入れよ。

問2  ~  に次の①~⑯から最も適切な語句を1つずつ選び、記号で答えよ。

- ① 無    ② 白    ③ 黒    ④ 赤    ⑤ 青    ⑥ 黄    ⑦ 緑
- ⑧ 沈殿する    ⑨ 重合する    ⑩ 縮合する    ⑪ 転化する
- ⑫ 還元される    ⑬ 酸化される    ⑭ 中和される    ⑮ 加水分解される

問3 下線部①の構造Aの分子はデンプンの構成単位となっている。

- (1) 構造Bの分子の名称を記せ。
- (2) 構造Bの分子の構造式を次の(記入例)にならって記せ。



問4 構造Cの分子1 mol がフェーリング液と反応すると、下線部②の沈殿1 mol が生成する。この反応について次の問いに答えよ。

- (1) 下線部②の沈殿の生成に関与する構造C中の官能基の名称を記せ。

(2) 下線部②の沈殿は何か。化学式で答えよ。

★(3) 結晶 I を水に溶かして長時間放置した溶液に、ある量のフェーリング液を加えて完全に反応させたところ、沈殿の生成は見られたがフェーリング液の色は消えなかった。このとき生成する下線部②の沈殿の物質量は、フェーリング液を加える前の水溶液中に存在するどの物質の量に近いか。次の①～⑥から最も適切なものを選び記号で答えよ。

- ① 構造 A の分子の物質量
- ② 構造 A と構造 B の分子の物質量の和
- ③ 構造 B の分子の物質量
- ④ 構造 B と構造 C の分子の物質量の和
- ⑤ 構造 C の分子の物質量
- ⑥ 構造 A と構造 C の分子の物質量の和

★★ 問 5 1.8 g の結晶 I を水に溶かして 50 mL にした試料溶液を用いて、下線部②の沈殿の生成を観察した。この実験で、試料溶液の濃度を段階的に薄めたところ、最初の濃度の 720 分の 1 になるまで沈殿の生成が確認できた。結晶 I の代わりに、重合度  $n$  のアミロース 1.8 g を水に溶かして 50 mL にした試料溶液を用いて沈殿の生成を観察すると、 $n$  がいくつ以上のときに沈殿が確認できなくなるか。解答は得られた数値を四捨五入して、有効数字 2 桁で記せ。

次の文章を読んで、下の問いに答えよ。

イオン交換樹脂とはイオン交換能のあるイオン性官能基をもつ不溶性で多孔質の合成樹脂の総称であり、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とに分けられる。陽イオン交換樹脂の官能基としては、通常、強酸性のスルホ基(-SO<sub>3</sub>H)が用いられている。スルホ基は、水素イオンを放して負に荷電した状態で存在し、正に荷電したイオンとイオン結合をすることができる。陽イオン交換樹脂を用いて、ポリペプチドを構成するα-アミノ酸を分離することができる。α-アミノ酸は図1のような一般式で表すことができ、R部分の構造によってそれぞれの名前が決められている。いろいろな荷電状態の平衡にあるα-アミノ酸水溶液は、pHの変化によりその組成が変化する。これら平衡混合物がもつ正と負の電荷がつり合って、電荷が全体としてゼロになっているpHの値が存在する。これを等電点とよぶ。

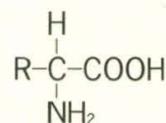


図1 α-アミノ酸の一般構造

α-アミノ酸の混合溶液を強酸性にすると、α-アミノ酸はすべて正に荷電した状態になり、これを強酸性陽イオン交換樹脂のつまったカラムに通すと、すべて樹脂に吸着する。このカラムに緩衝液を順次pHを上げながら流していくと、樹脂に吸着した各α-アミノ酸が中和され、分子中の正と負の電荷がつり合って等電点に達したα-アミノ酸から順番に樹脂との吸着力を失って溶出する。最後に強塩基性の緩衝液を流すと、すべてのα-アミノ酸はカラムから溶出する。

あるポリペプチドAに関して、次にあげる実験①～⑤を行った(次ページ図2を参照)。

実験① ポリペプチドAを酸性溶液中で加熱することにより、完全にα-アミノ酸にまで分解した。この分解溶液中にはセリン、リシン、グルタミン酸、アラニン、グリシンの5種類のα-アミノ酸が検出された。表1にそれぞれのα-アミノ酸のR部分の構造式と等電点を表示した。

α-アミノ酸の名称	R部分の構造式	等電点
セリン	-CH <sub>2</sub> OH	5.68
リシン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	(ウ)
グルタミン酸	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	(エ)
アラニン	-CH <sub>3</sub>	(オ)
グリシン	-H	5.97

表1

実験② 強酸性陽イオン交換樹脂のつまったカラムに、強酸性 (pH 2.5) の緩衝液を流し、樹脂のスルホ基から水素イオンを完全に解離させた状態にした。そこに実験①で得られた分解溶液を強酸性 (pH 2.5) にして流した後、カラムを強酸性 (pH 2.5) の緩衝液で洗った (図 2-実験②)。このとき、カラムから流出した液中には  $\alpha$ -アミノ酸は検出されなかった。

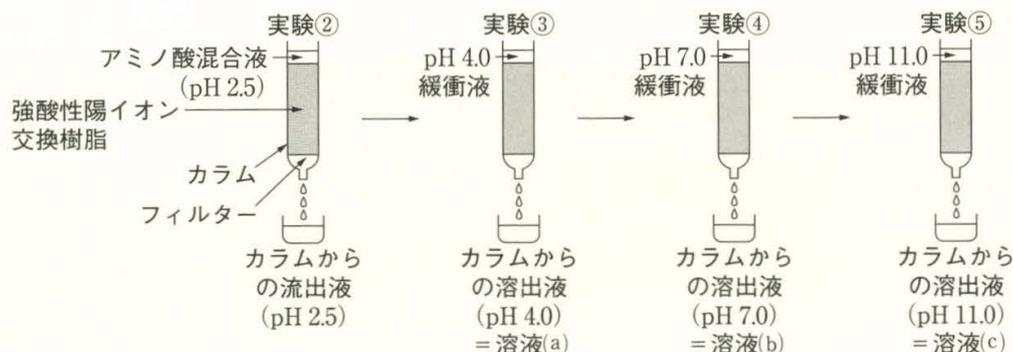


図 2 陽イオン交換樹脂カラムによる  $\alpha$ -アミノ酸混合物の分離

実験③ 続いて、弱酸性 (pH 4.0) の緩衝液をカラムに流し、カラムから出てきた溶液 (溶液(a)) を集めた (図 2-実験③)。

実験④ 続いて、中性 (pH 7.0) の緩衝液をカラムに流し、カラムから出てきた溶液 (溶液(b)) を集めた (図 2-実験④)。

実験⑤ 最後に、強塩基性 (pH 11.0) の緩衝液をカラムに流し、カラムから出てきた溶液 (溶液(c)) を集めた (図 2-実験⑤)。この段階で、カラムに吸着していた  $\alpha$ -アミノ酸はすべて溶出したことがわかった。

問 1 水溶液中の  $\alpha$ -アミノ酸は pH の違いによっていくつかのイオンの形をとる。グルタミン酸において、(ア)強酸性溶液中で主に存在するイオンと、(イ)強塩基性溶液中で主に存在するイオンの構造式を書け。

★ 問 2 表 1 に示したように、セリン、グリシンの等電点はそれぞれ 5.68, 5.97 である。表中の(ウ), (エ), (オ)にそれぞれ最もふさわしいと思われる数値を次の中から選べ。

1.67      3.22      6.00      9.74      12.05

★ 問 3 溶液(a), 溶液(b), 溶液(c)にそれぞれ含まれている  $\alpha$ -アミノ酸の名称をすべて挙げよ。ない場合には“なし”と記入せよ。